Zur Kenntniss

der

ätherischen Oele und Terpene

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen phil. Fakultät der Universität Rostock

eingereicht von

Th. Rheindorf

aus Neuss

1892

Düsseldorf

Druck von L. Schwann

Zur Kenntniss

der

ätherischen Oele und Terpene

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen phil. Fakultät der Universität Rostock

eingereicht von

Th. Rheindorf

aus Neuss

1892

Düsseldorf

Druck von L. Schwann

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis

Nachstehende Untersuchungen habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. O. Wallach in dem unter seiner Leitung stehenden Universitäts-Laboratorium zu Göttingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und für das mir entgegengebrachte Interesse bei Anfertigung derselben, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0078

Untersuchung des Cotoinöls.

Zuerst im Jahre 1873 kam eine Rinde aus Bolivia unter dem Namen China-Coto auf den europäischen Markt, deren heilkräftige Wirkung in ihrem Heimathslande schon lange bekannt war, und welche dort als Pulver oder im alkoholischen Auszuge gegen Diarrhöe, Kolik, neuralgische Zahnschmerzen und äusserlich gegen Rheumatismus und Gicht gebraucht wurde.

Nach den Angaben von H. Martens [1]) stammt diese Rinde von einer Cinchonee, während Wittstein [2]) wegen der physikalischen, chemischen und medicinischen Eigenschaften dieselbe eher als einer Laurinee oder Terebinthacee angehörig betrachtet.

Genaueres über Zusammengehörigkeit von Rinde und Pflanze konnte Wittstein nicht erfahren, da Blätter und Blüthe nicht erhalten werden konnten.

Später gelangte noch eine zweite Rinde unter demselben Namen nach Europa, welche nach den Angaben von Hesse und Jobst [3]) zwar grosse Aehnlichkeit mit ersterer hat und auch in ihrer therapeutischen Wirkung qualitativ mit derselben übereinstimmt, aber nach den in ihr enthaltenen Stoffen von der zuerst eingeführten Rinde wohl zu unterscheiden ist, und welche Hesse deshalb mit dem Namen „Paracotorinde" belegte.

Die Cotorinde enthält nach Hesse [4]) Piperonylsäure, Dicotoin und Cotoin, und zwar ist Letzteres die Substanz, welcher die Rinde ihre spezifische Wirkung verdankt.

Von diesen drei Verbindungen ist es nur Piperonylsäure, welche in beiden Rinden vorkommt. Die dem Cotoin entsprechende, den therapeutischen Werth der Paracotorinde bedingende Substanz ist das Paracotoin. Ausser diesen beiden Verbindungen aber enthält die neue „Cotorinde" — wir wollen diesen Namen beibehalten, da er der im Handel gebräuchliche ist — noch eine ganze Reihe anderer.

Näher untersucht hat Hesse von den vorkommenden nur die festen Körper und zwar fand er ausser Piperonylsäure $C_8\ H_6\ O_4$ und Paracotoin $C_{19}\ H_{12}\ O_6$, Leucotin $C_{34}\ H_{32}\ O_{10}$, Hydrocoton $C_{18}\ H_{24}\ O_6$, Dibenzoylhydrocoton $C_{32}\ H_{32}\ O_8$ und Oxyleucotin $C_{34}\ H_{32}\ O_{12}$.

[1]) u. [2]) Arch. der Pharm. 207. 214.
[3]) Ber. IX 1633, Ann. 199. 20. [4]) Ann. 199. 41.

Dann erwähnt Hesse noch das Vorkommen von eisengrünender Gerbsäure, flüssigen Harzen und flüssigem Oel, welch' letzteres er auch fractionirt, analysirt und auf sein optisches Verhalten geprüft hat. Nach den Angaben des oben Genannten ist das Cotoinöl ein Gemisch von fünf verschiedenen definirbaren Substanzen, welche er mit den Namen α- und β-Paracoten (C_{12} H_{18} und C_{11} H_{18}) und α-, β- und γ-Paracotol (C_{15} H_{24} O, C_{28} H_{40} O_2 und C_{28} H_{40} O_2) belegt hat.

Da diese Angaben sehr dürftig sind und die Reinheit einer Substanz durch einfache Fractionirung sehr schwer zu erreichen ist, es daher fraglich war, ob wirklich Körper von der angegebenen Zusammensetzung im Cotoinöl enthalten seien, so schien es wünschenswerth, durch eine eingehende Untersuchung das Vorhandensein dieser Körper zu constatiren und eventuell die Constitution derselben aufzuklären oder aber die Bestandtheile des Oels anderweitig festzustellen.

Zu diesem Zwecke habe ich die Untersuchung des Cotoinöls von Neuem aufgenommen. Ich bin denn auch zu ganz anderen Resultaten gelangt, als es nach den Arbeiten von Jobst und Hesse erwartet werden durfte.

Das untersuchte Oel verdankte ich der Güte des Herrn Prof. Wallach, wofür ich demselben meinen Dank ausspreche.

Dasselbe stammte aus der chemischen Fabrik von H. Trommsdorf in Erfurt und wird aus den bei der Cotoindarstellung verbleibenden Mutterlaugen durch Abtreiben mit direktem Wasserdampf gewonnen, wobei es sich in zwei Schichten über und unter dem abdestillirten Wasser sondert.

Gemäss ihres spezifischen Gewichts wollen wir nun auch das eine leichtes, und das andere schweres Cotoinöl nennen, ob zwar keine vollständige Trennung der leichten Oele von den schwereren stattgefunden hat, sondern die dem schweren Oele zukommenden Substanzen auch noch in geringer Menge im leichten gefunden werden und umgekehrt.

Die Untersuchung ergab nun, dass die Hauptmenge des leichten Oels aus einem Sesquiterpen besteht, welches schon lange Zeit bekannt und in vielen ätherischen Oelen in grösserer oder geringerer Menge aufgefunden worden ist. So im Patschouli-, Sadebaum-, Galbanum und Cadeöl; ferner erhält man es durch trockene Destillation von Juniperus-Arten.[1]) In letzter Zeit ist es von Eykmann[2]) und von Ber-

[1]) Wallach Ann. 238. 80. [2]) Ber. XXII. 2737.

tram und Gildemeister[1]) im Betelöl (v. Piper Betle) nachgewiesen worden, worin es mit einem phenolartigen Körper zusammen vorkommt.

Ausserdem konnte in den niedriger siedenden Antheilen ein aldehydartiger Körper nachgewiesen werden, der mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung bildet. Die mir zu Gebote stehende Menge war aber zu gering, um vollkommenen Aufschluss über diese Verbindung zu geben; der Geruch war dem des Bittermandelöls ähnlich.

Im schweren Oel wurde neben wenig Sesquiterpen als Hauptbestandtheil ein sauerstoffhaltiger Körper gefunden, der schon früher synthetisch dargestellt worden war, aber natürlich vorkommend bisher noch nicht nachgewiesen wurde, nämlich der Methyläther des Eugenols (C_{11} H_{14} O_2).

Die Identität dieses natürlichen Methyleugenols mit dem künstlichen wurde durch direkten Vergleich sowohl des Aethers selbst als auch mehrerer Derivate dargethan. In Spuren kommt dann noch eine dritte Verbindung vor, welche sich in der Kälte (— 15°) als feine Nadeln abscheidet, jedoch nicht isolirt werden konnte. Höchst wahrscheinlich ist dies einer der von Hesse beschriebenen festen Körper, welcher bei der Destillation mit Wasserdampf mit übergegangen war.

Hiermit scheinen zwar nocht nicht alle im Cotoinöle enthaltenen Verbindungen erschöpft zu sein, doch wegen der Beschränktheit des Materials und der Schwierigkeit der Trennung durch Fractionirung konnten weitere Aufschlüsse nicht erhalten werden.

Jedenfalls die bei weitem überwiegende Menge des Oels besteht aus Sesquiterpen und Methyleugenol.

Specieller Theil.

Um die verschiedenen Bestandtheile des Oels soweit thunlich von einander zu trennen, wurde im Vacuum destillirt — unter gewöhnlichem Druck trat Zersetzung ein — und von zehn zu zehn Grad getrennt aufgefangen. Hierdurch war zwar keine vollständige Isolirung der verschiedenen Bestandtheile möglich, doch reichte die Reinheit der Fractionen hin, um mit Bestimmtheit die Hauptbestandtheile nachzuweisen. Wie aus beistehenden Tabellen ersichtlich ist, nimmt der Sauerstoffgehalt mit steigendem Siedepunkt zu, während Kohlenstoff und Wasserstoff abnehmen.

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1889. 39. 355.

Leichtes Cotoinöl.

Ia)	0,1329	gr	S	lieferten	H_2O	0,1250	gr;	CO_2 0,3864 gr
b)	0,1426	gr	„	„	„	0,1304	gr;	„ 0,4161 gr
c)	0,1295	gr	„	„	„	0,1200	gr;	„ 0,3789 gr
IIa)	0,0950	gr	„	„	„	0,0889	gr;	„ 0,2746 gr
b)	0,0812	gr	„	„	„	0,0744	gr;	„ 0,2348 gr
IIIa)	0,1508	gr	„	„	„	0,1229	gr;	„ 0,4284 gr
b)	0,1206	gr	„	„	„	0,1009	gr;	„ 0,3445 gr
IV	0,1685	gr	„	gaben	H_2O =	0,1365	gr;	„ 0,4690 gr

435 gr Oel lieferten bei 16 mm Druck	Fraction	Gewicht gr	%	C a.	C b.	C c.	H a.	H b.	H c.
	I. 110°—120°	51	11,8	79,30	79,52	79,79	10,45	10,12	10,29
	II. 120°—130°	88	20,2	78,84	78,85		10,39	10,17	
	III. 130°—140°	241	55,4	77,45	77,94		9,08	9,29	
	IV. 140°—155°	29	6,6	75,96			9,00		
	Rückstand und Verlust	26	6,0						
	Zusammen	435	100,0						

Schweres Cotoinöl.

Ia)	0,1159	gr	S	lieferten	H_2O	0,0966	gr;	CO_2 0,3202 gr
b)	0,1156	gr	„	„	„	0,0934	gr;	„ 0,3181 gr
IIa)	0,0737	gr	„	„	„	0,0640	gr;	„ 0,2049 gr
b)	0,1488	gr	„	„	„	0,1211	gr;	„ 0,4119 gr
c)	0,1730	gr	„	„	„	0,1400	gr;	„ 0,4822 gr
III	0,1516	gr	„	„	„	0,1288	gr;	„ 0,4194 gr
IV	0,1032	gr	„	„	„	0,0782	gr;	„ 0,2862 gr

363 gr Oel lieferten bei 15 mm Druck	Fraction	Gewicht gr	%	C a.	C b.	C c.	H a.	H b.	H c.
	I. —135°	88	24,1	75,35	75,03		9,26	8,98	
	II. 135°—140°	235	64,8	75,48	75,49	76,01	9,64	9,04	9,00
	III. 140°—150°	32	8,9	75,33			9,44		
	IV. 150°—165°	5	1,2	75,62			8,42		
	Rückstand und Verlust	3	1,0						
	Zusammen	363	100,0						

Aldehydartiger Körper.

Der dem leichten Oele eigenthümliche Geruch stammt von einem aldehydartigen Körper, der in seiner Hauptmenge zwischen 110° und 130° bei 16 mm Druck übergegangen war. Schon Jobst und Hesse erwähnen, dass das Cotoinöl einen dem Bittermandelöl ähnlichen Geruch besässe, doch gelang es ihnen nicht, mit saurem schwefligsaurem Natron einen Niederschlag zu erzeugen. Bei längerem Stehen und häufigem Durchschütteln mit Natriumbisulfitlösung erhielt ich einen festen krystallinischen Körper, der sich zwischen der wässrigen Lösung und dem darüber geschichteten Oele absetzte.

Derselbe wurde abfiltrirt und mit viel Aether ausgewaschen. Das getrocknete Krystallpulver wurde in ein Kölbchen gegeben, Wasser zugesetzt und mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht.

Beim Kochen wurde die Flüssigkeit etwas trübe, doch schied sich kein Oel ab, ebensowenig konnte ihr durch Ausschütteln mit Aether der Aldehyd entzogen werden.

Es war jetzt ein ziemlich leicht flüchtiger Körper in der Flüssigkeit enthalten, dessen Geruch dem des Bittermandelöls sehr ähnlich war. Die Lösung reducirte ammoniakalische Silberlösung.

Auf diese Weise war es nicht möglich, den Aldehyd zur Analyse zu gewinnen. Deshalb wurde versucht, nach den Angaben von E. Fischer[1]) mit Phenylhydrazin ein festes Condensationsprodukt zu erhalten. Es wurde salzsaures Phenylhydrazin in wenig Wasser gelöst, essigsaures Natron im Ueberschuss zugesetzt und mit in Alkohol gelöstem Oel längere Zeit gekocht. Auf Zusatz von viel Wasser schied sich ein Oel ab. Da auch mit Hydroxylamin kein positives Resultat erhalten wurde, so musste von der weiteren Untersuchung Abstand genommen werden.

Sauerstofffreier Bestandtheil.

Im leichten Oele findet sich in grosser Menge ein Kohlenwasserstoff; derselbe macht den Hauptbestandtheil aus, und zwar vorzugsweise der Fractionen II und III, wenn er auch in I und IV ebensowenig ganz fehlt, wie in Fraction I und II des schweren Oels.

[1]) Ber. 17. 673.

Mit HBr bildet derselbe ein festes Additionsproduct, welches auf folgende Weise leicht dargestellt werden konnte.

Die rohen Fractionen (II und III) wurden in kleinen Portionen mit Eisessig, der mit HBr gesättigt war, gut durchgeschüttelt und in der Kälte stehen lassen.

Sobald das Reactionsgemisch nur noch schwach nach Bromwasserstoff roch, wurde die Flüssigkeit abgegossen und die abgeschiedenen Krystalle gesammelt. Das zurückgebliebene Oel wurde hierauf wieder mit HBr-Eisessig behandelt, ebenso wie vorher. Dies setzte ich so lange fort, bis sich keine Krystalle mehr abschieden. Das rückstandige Oel wurde nun alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben, um weiter untersucht zu werden. Mit dieser Methode erhielt ich die beste Ausbeute, da die Krystalle zur weiteren Verarbeitung hinreichend rein waren.

Durch Ueber- oder Einleiten von HBr-Gas in resp. über eine Eisessiglösung des Oels wurde ein minder reines krystallinisches Pulver erhalten.

Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser war deshalb nicht angebracht, weil dadurch das Oel nicht von den Krystallen getrennt wurde.

Das auf diese Weise erhaltene Bromhydrat konnte durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Es krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Eisessig Schmp. 121°.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1160 gr S gaben H_2O 0,0756 gr; CO_2 0,2104 gr
II. 0,1251 gr „ „ AgBr 0,1287 gr;
III. 0,1642 gr „ „ „ 0,1698 gr;

ber. f. $C_{15}H_{24}(HBr)_2$		gef.		
		I	II	III
C	49,17	49,39	—	—
H	7,10	7,24	—	—
Br	43,73	—	43,77	44,00.

Es war also hierdurch erwiesen, dass das von Wallach[1]) beschriebene Susquiterpendibromhydrat vorlag.

Diese Verbindung ist nur in völlig reinem Zustand haltbar. Durch Kochen mit Alkalien werden die angelagerten HBr-Molekule wieder abgespalten und Sesquiterpen regenerirt

[1]) Ann. 238. 84

Sesquiterpen.

Das beim Durchschütteln des Oels mit Bromwasserstoff-Eisessig erhaltene Sesquiterpendibromhydrat war hinreichend rein, um daraus Sesquiterpen direct zu regeneriren. Es wurde nach den Angaben von Wallach[1]) verfahren:

Eine Portion Bromhydrat in Eisessiglösung wurde mit der gleichen Menge essigsauren Natriums eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Es schied sich hierbei die Hauptmenge des Oels ab, da dasselbe in Essigsäure schwer löslich ist.

Alsdann wurde das Reactionsgemisch alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Das abgeschiedene Sesquiterpen wurde mit Chlorcalcium getrocknet; dasselbe destillirte unzersetzt bis zum letzten Tropfen bei 272° (uncorr.) über. Mit Schwefelsäure lieferte es die eigenthümlichen Farbenreactionen: Gelb, Grün, Blau, zuletzt ging der Ton ins Rothe über. Zur weiteren Identificirung wurde analysirt.

I. 0,0685 gr S gaben H_2 0,0725 gr; CO_2 0,2202 gr
II. 0,1049 gr „ „ „ 0,1108 gr; „ 0,3380 gr

ber. f. C_{15} H_{24}	gef. I	II
C 88,24	87,70	87,87
H 11,76	11,76	11,73.

Sesquiterpendichlorhydrat.

Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine Eisessiglösung des nur durch Rectification gereinigten Cotoinöls zum Chlorwasserstoff-Additionsprodukt des Sesquiterpens zu gelangen, war nicht möglich Zwar schieden sich bei längerem Stehen einzelne Krystalle ab, doch in so untergeordnetem Maasse, dass es gerathener erschien, ein compliciertes Verfahren einzuschlagen. Deshalb nahm ich eine Portion des aus dem Bromhydrat regenerirten Sesquiterpens, verdünnte mit Eisessig und leitete unter guter Kühlung Salzsäuregas ein. Nach der Sättigung wurde in Wasser gegossen, wobei das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt als schneeweisses Krystallpulver ausfiel. Dasselbe wurde abfiltrirt und umkrystallisirt. So schwierig die Reaction beim unreinen Oel eintritt, so leicht geht sie beim reinen; so zwar, dass kein Tropfen unverbrauchtes Sesquiterpen mehr auf der abgesaugten Flüssigkeit

[1]) Ann. 238. 84.

zu sehen war. Der ungünstige Verlauf der Reaction bei Anwesenheit von anderen Oelen scheint darauf zu beruhen, dass das Chlorhydrat in denselben leicht löslich ist, weit mehr als das Bromhydrat. Sesquiterpendichlorhydrat ist in denselben Lösungsmitteln löslich, wie das Bromhydrat; überhaupt ist es demselben in seinem Verhalten gegen Reagentien ganz analog. Es krystallisirt in Nadeln, die etwas derber sind, als die von $C_{15}\ H_{26}\ B_{12}$. Schmelzpunkt 118°.

Eine Chlorbestimmung gab bei Anwendung von

0,1054 gr S 0,1109 gr AgCl

ber.	gef.
25,63	26,02

In einer chloroform'schen Lösung von 3,08% Gehalt, bei einer Schicht von 2 dcm, einer Temperatur von 16°, einem specifischen Gewicht von 1,468, drehte dasselbe die Ebene des polarisirten Lichtes 3° nach links.

$$[\alpha]_D = -33{,}5^0.$$

Hesse und Jobst haben nun bei ihren Untersuchungen, wie bereits in der Einleitung angegeben wurde, nicht ein Sesquiterpen im Cotoöl gefunden, sondern zwei Kohlenwasserstoffe, welche sie als α- und β-Paracoten bezeichnen, und denen sie die Formeln $C_{12}\ H_{18}$ und $C_{11}\ H_{18}$ geben. Ich glaube, dass der Unterschied zwischen beiden nur durch Verunreinigungen bedingt und dass der Hauptbestandtheil dieser nur durch Fractionirung gereinigten Oele Sesquiterpen war, zumal die Analysen keine allzugrossen Differenzen mit der berechneten Formel $C_{15}\ H_{24}$ aufweisen.

ber. $C_{15}\ H_{24}$	α-		β-Paracoten.[1])
C 88,24	88,69	87,79	88,17
H 11,76	11,09	11,36	11,71

Wenn diese Uebereinstimmung der Analysen I mit der berechneten Formel des Sesquiterpens auch keine gute genannt werden kann, so scheint sie doch nach meinen Untersuchungen hinreichend, um daraus zu schliessen, dass Hesse's α-Paracoten ein etwas unreines Sesquiterpen war.

Die Analyse des β-Paracoten passt aber besser auf eine Formel $C_{15}\ H_{24}$ als auf $C_{11}\ H_{18}$, wie beistehende Zahlen zeigen:

ber. $C_{15}\ H_{24}$	gef.[1])	ber. $C_{11}\ H_{18}$
C 88,24	88,17	88,00
H 11,76	11,71	12,00

[1]) Nach Hesse.

Auch dreht β- und α-Paracoten die Ebene des polarisirten Lichtes wie Sesquiterpen nach links. Dass Hesse's β-Paracoten kein HCl-Gas absorbirt haben soll, ist nicht wahrscheinlich, es würde dies allerdings gegen Sesquiterpen sprechen. Da nun aber alles andere vollkommen auf C_{15} H_{24} stimmt, so wird die Angabe wohl auf einem Beobachtungsfehler beruhen.

Dass die Siedepunkte auf 160° und 170°—172°, d. h. gerade 100° zu niedrig angegeben sind, lässt sich wohl höchst wahrscheinlich auf Druckfehler zurückführen. Das von mir untersuchte Cotoinöl enthielt wenigstens überhaupt keine Substanz, die unter 110° im Vacuum destillirte.

Sauerstoffhaltiger Bestandtheil des Cotoinöls.

Die Hauptmenge des schweren Cotoinöls besteht, wie nunmehr gezeigt werden soll, aus Eugenolmethyläther.

Einwirkung von Br und HBr.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, zu welcher Klasse von Verbindungen der in der Hauptmenge den Analysen nach sauerstoffhaltige Körper gehören, wurden die verschiedenen Fractionen mit HBr-Eisessig durchgeschüttelt. Fraction I, II und III schieden in geringer Menge C_{15} H_{26} Br_2 ab, während IV nicht reagirte. Die Hauptmenge blieb nach Entfernung der Krystalle als unangegriffenes Oel zurück. Ein besseres Resultat erhielt ich mit Br. Es wurde in die Eisessiglösung des Oels unter Kühlung Br zutropfen lassen. Anfangs war die Reaction sehr heftig, es entwich HBr in Strömen, allmählich wurde sie ruhiger und es entwich zugleich mit HBr unverbrauchtes Brom. Die Flüssigkeit hatte sich braun gefarbt. Jetzt wurde in Eiswasser gegossen. Es schied sich eine zähe harzige Masse ab; diese wurde auf Thonteller geschmiert und mehrere Male umkrystallisirt. Es hatte sich ein in schönen Nadeln krystallisirender Körper gebildet, der den Schmelzpunkt 78° zeigte. Da die Reaction in Eisessig sehr heftig vor sich ging, so dass ein Theil des Oels eine weitergehende Zersetzung erlitt und als harzige Masse dem Bromid anhaftete, dann aber auch der Eisessig selbst durch längeres Stehen mit Wasser nicht vollständig von dem Bromid getrennt wurde, so suchte ich ein passenderes Lösungsmittel. Als solches bot der Aether grosse Vortheile. Einmal weil beim Bromiren die Temperatur nicht über den Siedepunkt des Aethers steigen konnte,

dann aber war es auch überflüssig, das Reactionsgemisch in Wasser zu giessen, da der Aether leicht abgedunstet werden konnte.

Die zur Analyse verwandte Substanz war meist nach diesem Verfahren hergestellt, aus derselben ergab sich die empirische Zusammensetzung C_{11} H_{13} O_2 Br_3:

I. 0.1427 gr S lieferten H_2O 0,0484 gr; CO_2 0,1675 gr
II. 0,1305 gr „ „ „ 0,0456 gr; „ 0,1533 gr
III. 0,1360 gr „ „ „ 0,0400 gr; „ 0,1586 gr
IV. 0,1284 gr „ „ „ 0,0364 gr; „ 0,1518 gr
V. 0,3148 gr „ „ BrAg 0,4223 gr; „
VI. 0,1758 gr „ „ „ 0,2398 gr; „

ber. C_{11} H_{13} O_2 Br_3	I	II	III	IV	V	VI
C 31,65	32,01	32,14	31,80	32,24	—	—
H 3,12	3,76	3,88	3,26	3,15	—	—
Br 57,56	—	—	—	—	57,08	57,96.

Diese Analysen im Verein mit dem Schmelzpunkt 78° und der Krystallform — bei sehr langsamem Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich übrigens die Krystalle in Form von Prismen ab — ergaben, dass wir es hier mit dem dreifach gebromten Methyläther des Eugenols C_6 H_2 Br $(OCH_3)_2$ CH-Br CHBr CH_3 zu thun hatten, der von Wassermann[1]) synthetisch aus dem Eugenol dargestellt worden war, ebenso von Bertram und Gildemeister[2]) aus dem Betelphenol.

Wassermann giebt an, dass derselbe in schönen Nadeln krystallisirt und zwischen 77°—78° schmilzt. Ich hatte versucht durch Bromirung der zwischen 135°—140° siedenden Fraction des schweren Oels bis zur beginnenden Färbung ein Monobromid zu erhalten, was mir aber nicht gelang.

Wenn das Reactionsgemisch aus der Kältemischung herausgenommen wurde, so färbte es sich nach kurzer Zeit, so dass also der eventuell gebildete niedriger bromirte Körper im höchsten Grade unbeständig ist.

Drei Brombestimmungen des auf diese Weise erhaltenen, schwach braun gefärbten Oels ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3051 gr S gaben AgBr 0,0297 gr
II. 0,3081 gr „ „ „ 0,0284 gr
III. 0,1759 gr „ „ „ 0,0154 gr

	I	II	III
Br	4,00	3,92	3,75.

[1]) Jahresber. 1879. 520. Ann. 179. 384.
[2]) Journ. f. pr. Chemie 1889. 39 354.

Da nach diesen Analysen die Vermutung nahe lag, dass ein Gemisch verschiedener Substanzen vorläge, so versuchte ich durch Destillation im Vacuum das Bromid von dem übrigen Oele zu trennen. Hierbei wurde Brom frei und färbte das Destillat stark braun. Erst bei 150° ging ein wenig gefärbtes Oel über. Eine Brombestimmung dieser fast farblosen Flüssigkeit ergab einen Bromgehalt von 1,40%. Es lag also keine Bromverbindung vor.

Durch Reduction des oben beschriebenen Tribrommethyleugenols vermittels Zn und Salzsäure gelangt man nach Wassermann[1]) zu einem Monobromid nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\CHBr\,CHBr\,CH_3\end{cases} + H_2 = C_6H_2Br\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\CH:CH\;CH_3\end{cases} + 2\,HBr$$

Als ich das Methyleugenoltribromid mit Natriumäthylat am Rückflusskühler kochte, bildete sich ein Oel, das mit Br wieder ein festes Additionsproduct bildete.

Dieses krystallisirt aber nicht in Nadeln, sondern in Tafeln und hat seinen Schmelzpunkt bei 135°.

Verhalten der bei 135°—140° siedenden Fraction des Cotoöls gegen Oxydationsmittel.

Wenn der aus der Entstehung des eben beschriebenen Methyleugenoltribromids zu ziehende Schluss richtig war, dass das Cotoöl Methyleugenol enthält, so musste sich bei der Oxydation desselben die zugehörige Säure d. h. Dimethoxybenzoesäure bilden.

Um dies zu prüfen, wurde zunächst Salpetersäure als Oxydationsmittel angewendet. Das Oel wurde unter Kühlung tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt; die bei jedem zufliessenden Tropfen eintretende heftige Reaction liess voraussehen, dass ein tiefgehender Zerfall stattgefunden habe.

Es schied sich aus dem in Wasser gegossenen Reactionsgemisch ein rothes Harz ab, dasselbe wurde zwar fest, so dass es sich pulvrisiren liess, löste sich auch mit prachtvoll rother Farbe in Alkohol, Aether und Natronlauge, krystallinisch jedoch konnte es nicht erhalten werden.

Ein besseres Resultat lieferte die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Ein Theil Oel wurde mit drei Theilen Kaliumpermanganat — in Wasser gelöst — mehrere Stunden auf dem

[1]) Jahresber. 1879. 520.

Wasserbade erwärmt bis die Färbung verschwunden war; dann wurde das überschüssige Oel mit Wasserdampf übergetrieben, vom gebildeten Braunstein abfiltrirt und die wässerige Lösung zur Trockene eingedampft.

Um alle anorganischen Stoffe zu entfernen, wurde mit Alkohol extrahirt, wieder eingedampft und von neuem in Wasser gelöst. Beim Zusatz von Schwefelsäure schied sich sofort eine feste Säure ab, welche durch Sublimation oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Sie zeigte den Schmelzpunkt 179°—180°.

Ausser dieser Säure bildete sich bei der Oxydation auch noch ein fruchtätherartig riechender Körper, der mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist. Ein Versuch, denselben zu fassen, war ohne Erfolg. Wie sich später zeigte, hat die Bildung desselben mit der Säure nichts zu thun, sondern ist durch Oxydation von Verunreinigungen entstanden.

Es wurden von der festen Säure zwei Analysen ausgeführt, eine von der sublimirten (I) und eine von der aus heissem Wasser umkrystallisirten (II).

Dieselben ergeben die empirische Formel:

$C_9 H_{10} O_4$.

I. Angew. S 0,1151 gr H_2O 0,0576; CO_2 0,2492 gr
II. „ „ 0,1488 gr „ 0,0774; „ 0,3229 gr

	ber.	gef. I	II
C	59,34	59,18	59,08
H	5,49	5,77	5,56.

Die Säure ist unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, woraus sie in feinen durchsichtigen Nadeln auskrystallisirt.

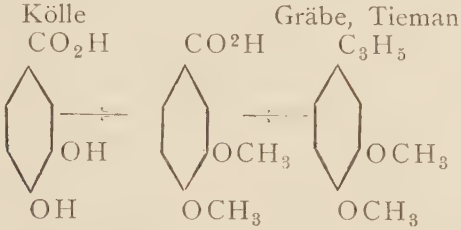
Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass die erwartete Dimethoxybenzoesäure wirklich vorlag. Schon früher ist nämlich eine Säure von der angedeuteten Zusammensetzung von Gräbe und Borgmann[1]) durch Oxydation des Methyleugenols erhalten worden, welche als Protocatechudimethyläthersäure bezeichnet worden ist. Später ist es dann noch anderen Forschern gelungen, zu dieser Säure auf anderem Wege zu gelangen, und die Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen Säuren festzustellen.

Kölle[2]) geht bei der Darstellung derselben von der Protocatechusäure aus, während Tiemann[3]) ebenso wie Gräbe durch

[1]) Ann. 158. 282. [2]) Ann. 159. 240. [3]) Ber. VIII. 514.

Oxydation von Methyleugenol zu derselben gelangt. Natürlich vorkommend ist sie endlich von Körner[1]) in Veratrum Sabadilla nachgewiesen worden, woher der Name Veratrumsäure stammt.

Kölle Gräbe, Tiemann



Während alle Forscher in der Constitution dieser Verbindung übereinstimmen, so weichen sie doch in der Angabe des Schmelzpunktes sehr voneinander ab.

Gräbe	Smp	179°—180°
Kölle	„	170°—171°
Tiemann	„	174°—175°
Wassermann . . .	„	180°
Goldschmidt . . .	„	181°

Meine Beobachtung stimmt mit der von Gräbe überein, doch fand ich, dass schon vor 179° die Substanz weich wurde, was auch schon Goldschmidt angiebt.

Nach den oben beschriebenen Thatsachen war es zwar nicht mehr zweifelhaft, dass das schwere Oel der Hauptmenge nach ein Methyläther des Eugenols sei, doch schien ein direkter Vergleich mit dem synthetisch dargestellten Aether wünschenswerth. Es wurde derselbe zu diesem Zwecke aus Eugenol durch Behandeln mit Aetzkali und Methyljodid dargestellt. Durch Waschen mit Natronlauge wurde überschüssiges Eugenol entfernt.

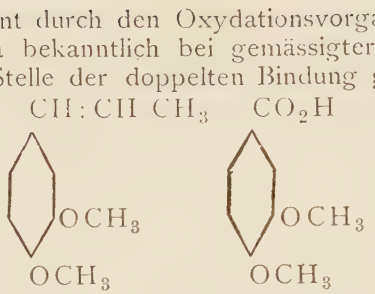
Im Vacuum siedet er ebenso wie das natürliche Methyleugenol bei 135°, der Geruch beider war sehr ähnlich.

Beim Bromiren bildete er quantitativ das oben beschriebene Tribrommethyleugenol (Smp 78°); durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gab er Veratrumsäure (Smp 179°—180°); bei derselben wurde die Bildung eines aromatisch riechenden Körpers nicht wahrgenommen.

Dass im Eugenol, also auch im Methyläther desselben, der Wasserstoff des Propylens am ungesättigten Kohlenstoffatom durch den Benzolkern ersetzt ist, wie Wassermann[2])

[1]) Ber. IX. 582. [2]) Jahresber. 1879. 520.

annimmt, scheint durch den Oxydationsvorgang eine Stütze zu erhalten, da bekanntlich bei gemässigter Oxydation die Kette an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt wird:



Es würde alsdann dem Methyleugenol die oben aufgestellte Formel zukommen, nicht die in der „organischen Chemie" von Beilstein angegebene:

$$C_6 H_3 (\overset{3 \text{ u. } 4}{O}CH_3)_2 CH_2 \overset{1}{C}H : CH_2.$$

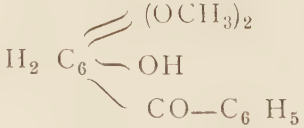
Als ich die letzte Fraction des schweren Oels, welche im Vacuum bei 150°—165° übergegangen war, in einer Kälte von —15° längere Zeit stehen liess, schieden sich feine Nädelchen darin ab. Es gelang mir aber wegen der geringen Menge nicht, dieselben aus dem Oele zu isoliren. Es ist jedoch im höchsten Grade wahrscheinlich, dass diese feste Verbindung mit einer der von Hesse und Jobst nachgewiesenen identisch ist.

Wenn wir die gewonnenen Resultate überblicken, so zeigt es sich, dass auch hier, wie bei allen ätherischen Oelen, neben einem Kohlenwasserstoff ein sauerstoffhaltiger Körper sich vorfindet, nämlich neben Sesquiterpen Methyleugenol.

Sesquiterpen ist eines der im Pflanzenreiche am weitesten verbreiteten Terpene und ist auch häufig mit dem Methyleugenol nahe verwandten Verbindungen zusammen in Oelen gefunden worden; so z. B. im Nelkenöl mit Eugenol[1]), im Betelöl mit Isoeugenol[2]).

Als ich diese Untersuchung fast beendet hatte, erschien eine Abhandlung von Ciannician und Silber[3]) über eine schon von Hesse beschriebene feste Verbindung der Cotorinde, nämlich Hydrocotoin.

Die Genannten stellen für dasselbe die Formel:

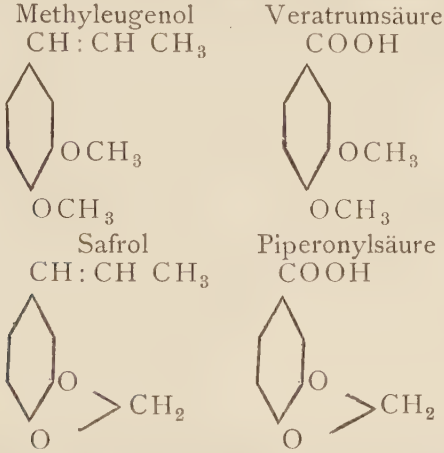


auf.

[1]) Ettling Ann. 9. 68. [2]) Journal f. pr. Chemie 1889. 39. 355.
[3]) Ber. 24. 299.

Es zeigt sich also ein interessanter Zusammenhang zwischen Methyleugenol und dieser Verbindung. Beide enthalten zwei Oxymethylgruppen; auch die Cetonnatur dieses Hydrocotoins liesse sich vielleicht in Zusammenhang mit dem im leichten Oele enthaltenen aldehydartigen Körper bringen.

In der häufig citirten Abhandlung von Jobst und Hesse erwähnen dieselben das Vorkommen von Piperonylsäure in der Cotorinde, welche auch in naher Beziehung zum Methyleugenol und zur Veratrumsäure steht. Dieselbe bildet sich ebenso, wie die Veratrumsäure aus Methyleugenol, so aus Safrol:



Es zeigen sich also hier interessante Beziehungen in der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen in der Cotorinde vorkommenden Verbindungen.

Verhalten von Methyleugenol gegen salpetrige Säure.

Anhangsweise soll hier noch ein Verhalten des Methyleugenols zur salpetrigen Säure erwähnt werden. Um die im Cotoinöl enthaltenen Verbindungen zu characterisiren, wurde auch — um etwaiger nitrositbildender Terpene habhaft zu werden — $N_2 O^3$ in das Oel geleitet. Dabei entstand ein fester Körper, welcher aber in seinem Aussehen und nach Art der Bildung keine Terpenverbindung sein konnte.

Ich glaubte deshalb mit dem vorhandenen Methyleugenol diese Verbindung in Zusammenhang bringen zu müssen.

Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurde reines Methyleugenol in Petrolätherlösung auf eine Natriummitritlösung geschichtet und allmählich Salzsäure zugesetzt, so dass im langsamen Tempo ein Strom salpetriger Säure durch das Methyleugenol hindurch ging. Es zeigte sich nun, dass hierbei derselbe feste Körper gebildet wurde, wie beim Cotoöl.

Die Reaction bleibt aber nicht bei diesem Punkte stehen, sobald die $N_2 O_3$-Entwickelung zu heftig vor sich geht, sondern es wird alsdann nebenher ein harziger Körper gebildet, der nur durch langes Auswaschen mit Alkohol, Aether und Aceton von dem festen Product getrennt werden kann.

Nach diesem Auswaschen bleibt ein weisses amorphes Pulver zurück. Dasselbe ist unlöslich in Alkohol, Aether, Petroläther, Eisessig, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff; ziemlich leicht löslich ist es in Chloroform, scheidet sich aber unter starker Zersetzung wieder amorph ab.

Es wurde vom sorgfältig ausgewaschenen Pulver, das den Schmelzpunkt 125° zeigte, zwei Analysen ausgeführt, welche zeigen, dass diese Verbindung durch einfache Addition von $N_2 O_3$ an Methyleugenol entstanden ist.

I. 0,1992 gr S gaben H_2O 0,1032 gr; CO_2 0,3795 gr
II. 0,1120 gr „ „ „ 0,0582 gr; „ 0,2132 gr
III. 0,1172 gr „ „ 12,4 cm $_3$N, t = 14,2; b = 748 mm
IV. 0,2776 gr „ „ 26 „ „ t = 14,2; b = 748 „

ber. $C_{11} H_{14} O_5 N_2$		I	II	III	IV
C	51,96	51,98	51,63	—	—
H	5,51	5,76	5,75	—	—
N	11,02	—	—	12,20	10,80

Untersuchung der durch trockene Destillation von Harzen entstehenden Terpene.

Die im Pflanzenreiche weit verbreiteten Sekrete, welche man unter dem Sammelnamen Harze zusammenfasst, haben schon seit langer Zeit die Aufmerksamkeit sowohl der Botaniker als Chemiker in Anspruch genommen.

Nichtsdestoweniger ist bis heute weder die Entstehungsweise in den lebenden Pflanzen, noch die chemische Zusammensetzung derselben vollkommen aufgeklärt. Nur soviel steht fest, dass die Harze Producte der regressiven Stoffmetamorphose des pflanzlichen Organismus sind.

Die Harze treten immer in Verbindung mit Terpenen von der Formel C_{10} H_{16} auf, und es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass die Terpene bei der Harzbildung eine grosse Rolle spielen.

Dies geht auch schon aus dem Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe hervor, an der Luft zu verharzen.

Wenn man die Analysen der Harze ins Auge fasst, so muss man unbedingt zu dem Schlusse kommen, dass sie sowohl einfache Oxydationsproducte, als auch Polymerisationsproducte (z. B. Kautschuk) sind, denn das Verhältniss vom Kohlenstoff zum Wasserstoff bleibt bei allen reinen Harzen dasselbe.

Die Untersuchungen von Rose[1]), Unverdorben[2]), Filhol[3]) und Heldt[4]) haben gezeigt, dass die Sauerstoffaufnahme successive vor sich geht; in der Weise, dass das niedrigste Oxydationsproduct auf vier Moleküle des Kohlenwasserstoffes C_{10} H_{16} ein Molekül Sauerstoff enthält, während das an Sauerstoff reichste Harz auf 9 Moleküle Sauerstoff 4 Moleküle C_{10} H_{16} besitzt.

Sehr häufig findet sich das Verhältniss C_{10} H_{16} zu O, so im Copaivaharz, Colophonium und Copal.

0,1491 gr S (Copal) gaben 0,1414 gr H_2O
und 0,4377 gr CO_2

	gef.	ber. C_{10} OH_{16}
C	80,08	79,00
H	10,53	10,50
O	9,39	10,50

Copaivaharz[5])	Colophonium[6])	ber. C_{10} $H_{16}O$
C 79,26	79,65	79,00
H 10,15	10,08	10,50
O 10,59	10,27	10,50

Es wurde nun von Friedburg[7]) auf eine Methode aufmerksam gemacht, welche einigen Aufschluss über die chemische Beschaffenheit der Harze zu geben verspricht, nämlich Zerlegung durch trockene Destillation.

Obengenannter hat die Untersuchung mit dem Copal begonnen. Friedburg glaubt, in dem übergegangenen Oele den Geruch von Limonen wahrgenommen zu haben.

Diese Beobachtung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde ich von Prof. O. Wallach veranlasst.

---

[1]) Ann. 13. 179. [2]) Ber. Jahresber. 11. 265.
[3]) Ann. 44. 323. [4]) Ann. 63. 68.
[5]) Rose Ann. 13. 179. [6]) Pogg Ann. 29. 133.
[7]) Journ. of the American Society 1890. Seite 285.

Da sich bei Bearbeitung dieses Thema's sehr interessante Gesichtspunkte in Betreff der Aufklärung der chemischen Beschaffenheit der Harze eröffneten, so wurden noch mehrere Harze nach dieser Richtung hin untersucht; und sind in vorliegender Abhandlung die dabei gewonnenen Resultate niedergelegt.

Eine vollständige Untersuchung der dabei entstehenden chemischen Individuen war vor der Hand nicht möglich. Deshalb habe ich mich beschränkt, die bei der trockenen Destillaton von Harzen auftretenden Terpene zu isoliren und zu identificiren.

Es wurden untersucht Kauricopal, Colophonium, Olibanumharz, weiches und hartes Elemi. Die Destillation wurde in Retorten und späterhin in Rundkolben vorgenommen, welche mit einem Kühlrohre verbunden waren.

Copal.

Der Kauricopal stammt von Dammara australis, einer Conifere Neuseelands. Derselbe kommt in faustgrossen, rothbraunen bis rein weissen Stücken in den Handel und besitzt einen angenehmen an Bergamotöl erinnernden Geruch.

Das gepulverte Harz wurde aus einer geräumigen Retorte destillirt.

Beim Schmelzen schäumte die Masse stark auf und es ging ein gelbes Oel zugleich mit Wasser über; zuletzt destillirte ein dickflüssiges Oel, welches blaue Fluorescenz zeigte.

Um alle sauren Bestandtheile aus dem Destillate zu entfernen, wurde mit Natronlauge mehrere Male durchgeschüttelt und das oben aufschwimmende Oel abgehoben.

Zur weiteren Reinigung wurde es mit Wasserdampf übergetrieben, wobei zuerst ein hellgelbes später ein etwas dunkler gefärbtes Oel überging.

Bei dieser Darstellungsweise lieferte das Harz 22% reines Oel.

Dasselbe destillirte zwischen 40° und 350° über.

Der niedrigst siedende Antheil enthielt ziemlich viel eines Kohlenwasserstoffs, der nach Geruch und Siedepunkt die Gegenwart von Isopren vermuten liess.

Wie die Analyse zeigt, waren ihm auch noch andere Kohlenwasserstoffe beigemengt:

0,0730 gr S gaben H_2O 0,0960 gr; CO_2 0,2269 gr.

H = 14,60%

C = 84,76%.

In der gegen 90° siedenden Fraction befand sich ein sauerstoffhaltiger Körper mit aldehydartigen Eigenschaften. Mit saurem schweflichsaurem Natron bildete er eine krystallinische Verbindung. Eine Analyse dieser Fraction gab keinen Aufschluss über die Zusammensetzung des Aldehyds, sondern zeigt, dass ein Gemisch verschiedener Substanzen vorlag:

0,0932 gr S gaben H_2O 0,1038 gr; CO_2 0,2804 gr.

C 82,05
H 12,38
O 5,57.

Der Siedepunkt stieg schnell bis 154° und es ging zwischen 154° und 164° ca. 25% des Oels über.

Nach mehrmaligem Fractioniren wurde analysirt und es zeigte sich, dass der gegen 160° siedende Antheil ein ziemlich reiner Kohlenwasserstoff der Formel C_{10} H_{16}, also vermutlich Pinen war:

I. Frct. 161° 0,1876 gr S gab H_2O 0,1994 gr; CO_2 0,6016 gr
II. „ 162° 0,1385 gr „ „ H_2O 0,1459 gr; CO_2 0,4430 gr
III. „ 163° 0,0834 gr „ „ H_2O 0,0858 gr; CO_2 0,2705 gr

	I	II	III	ber. f. C_{10} H_{16}
C	87,45	87,22	88,45	88,24
H	11,81	11,70	11,43	11,76.

Diese Vermutung erhielt noch eine Stütze durch das specifische Gewicht dieses Kohlenwasserstoffs, dasselbe betrug 0,852. Es wurde zur weiteren Characterisirung nach der Vorschrift von Wallach[1]) das Nitrosochlorid dargestellt: 5 cm ³ Pinen und 7 cm ³ Amylnitrit wurden mit dem gleichen Volumen Eisessig gemischt und unter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 6 cm ³ Salzsäure in 6 cm ³ Eisessig versetzt.

Nach einiger Zeit schied sich massenhaft Pinennitrosochlorid aus. Dasselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen.

Smp. 102—104°. Da die Umsetzungsproducte des Nitrosylchlorids mit Basen und ebenso die Nitrosoverbindung des Pinens schön krystallisirende Körper sind, während C_{10} H_{16} NOCl nicht umkrystallisirt werden kann, und sich zur schärferen Charakterisirung also besser eignen, als dieses, so wurde das Pinennitrosopiperidid[2]) dargestellt nach der Gleichung:

$$C_{10}\ H_{16}\ NOCl + 2C_5\ H_{10}\ NH = C_{10}\ H_{16}\ NONC_5\ H_{10} + C_5\ H_{11}\ NHCl.$$

[1]) Ann. 245. 252; 252. 109. [2]) Ann. 245. 252; 252. 130.

Dasselbe zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 119°.

Die Nitrosoverbindung[1]) liess sich ebenfalls leicht und glatt erhalten durch $^1/_2$stündiges Kochen mit Natriumäthylat. Das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, das ausgefallene $C_{10}\ H_{15}\ NO$ abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 129°—130°.

Nachdem so Pinen nachgewiesen war, konnte man mit Bestimmtheit auch auf die Anwesenheit von Dipenten schliessen, da Pinen durch hohe Temperatur in Dipenten verwandelt wird.

Demgemäss wurde das bei 175° übergegangene Oel, welches das Dipenten enthalten musste, bromirt[2]), um das feste Tetrabromid $C_{10}\ H_{16}\ Br_4$ zu erhalten. Diese Operation wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen.

Beim Verdunsten des Alkohols schied sich denn auch, wie vorauszusehen war, das Dipententetrabromid in schönen Krystallen ab, welche bei 125° schmolzen.

Eigenthümlicher Weise war Dipenten nur in sehr geringer Menge vorhanden, während doch zu erwarten war, dass sich ein beträchtlicher Theil des Pinens bei der hohen Temperatur in Dipenten verwandelt habe.

Beim Behandeln des Kauricopals mit abs. Alkohol erhielt schon Thomson[3]) einen bei 157°—158° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}\ H_{16}$. Es ist dies auch unzweifelhaft Pinen gewesen, welches bei der trockenen Destillation keine Umwandlung erfährt.

Dieses Pinen zeigte ein auffallendes Verhalten gegen polarisirtes Licht.

Während nämlich das aus den verschiedenen Terpentinölen gewonnene Pinen rechts- oder linksdrehend ist, war das Pinen des Copals fast inactiv. Bei einer Temperatur von 26° und dem specifischen Gewichte 0,852 drehte eine 2 dm lange Schicht des Oels nur 1° 8′ nach rechts also $[\alpha]_D = + 0{,}664°$.

Es wurde versucht durch Chlor- und Bromwasserstoffaddition zu einem activen Chlorhydrat zu gelangen. Leider wollte es in keiner Weise gelingen, diese Verbindung in fester Form zu erhalten.

Es muss das Fehlschlagen dieses Versuches auf eine minimale Verunreinigung zurückgeführt werden, welche sich durch Braunfärbung des Oels beim Einleiten von trockenem H Cl erkennen liess.

[1]) Tilden Jahresber. 1875. 391. Wallach Ann. 245. 252; 252. 133.
[2]) Wallach Ann. 225. 311; 227. 280. [3]) Ann. 47. 351.

Das Chlorhydrat wurde zwar unter verminderten Luftdruck abdestillirt und in der Kälte stehen lassen, aber auch so zeigte es keine Neigung fest zu werden, während Pinen aus Terpentinöl unter denselben Bedingungen glatt festes Pinenhydrochlorid bildete.

Um den Gehalt der verschiedenen Fractionen an Pinen zu prüfen, wurde das Nitrosochlorid dargestellt und die Ausbeute mit der aus dem Terpentinöl erhaltenen verglichen.

1 cm	^{3}Oel	gab an	C_{10} H_{16} NOCl	
1 cm	Frct. 156°	„	„	0,30 gr
1 cm	„ 157°	„	„	0,31 gr
1 cm	„ 158°	„	„	0,29 gr
1 cm	„ 159°	„	„	0,35 gr
1 cm	„ 160°	„	„	0,32 gr
1 cm	„ 161°	„	„	0,40 gr
1 cm	„ 162°—164°	„	„	0,34 gr
1 cm	„ 164°—166°	„	„	0,35 gr
Terpentinöl Smp. 161°		„	„	0,41 gr.

Es war also Fraction 161° fast reines Pinen. Nichtsdestoweniger war das Verhalten gegen trockenes HCl vollkommen verschieden von dem, welches Terpentinöl zeigte.

Limonen war nicht nachzuweisen. Es ist damit allerdings nicht gesagt, dass das Terpen, welches Friedburg unter Händen gehabt hat, kein Limonen gewesen ist, da das Copal je nach der Herkunft ebenso verschiedene Bestandtheile haben kann, wie wir es vom Terpentinöl wissen.

Colophonium.

Colophonium ist bekanntlich der Rückstand aus der Terpentinöldestillation.

Es ist ein ziemlich hartes durchsichtiges gelbes Harz. Das bei der trockenen Destillation des Colophoniums sich bildende Oel ist zwar schon häufig untersucht worden[1]) und es ist auch gelungen, eine grosse Anzahl von Verbindungen daraus zu isoliren.

Trotzdem schien es zweckmässig, einen directen Vergleich der darin enthaltenen Terpene mit den aus dem Copal gewonnenen anzustellen.

Zu dem Zwecke wurde das Colophonium in derselben Weise destillirt, wie es beim Copal angegeben ist.

---

[1]) Kelbe Ann. 210; 12 u. Ber. 11. 2174, 16. 351; Luw Ber. 20. 1020; Tilden Ber. 12. 1761 u. Ber. 13. 1604.

Die Ausbeute an reinem Oel betrug nur 15% des angewandten Materials.

Das mit Wasserdampf übergetriebene Oel beginnt erst gegen 100° zu sieden und steigt der Siedepunkt bis über 300°. Es blieb eine feste Harzmasse im Destillirkolben zurück.

Im Gegensatz zum Copalöl enthält das Colophoniumöl nur sehr wenig Pinen (ungefähr 5%) und eben so viel Dipenten.

Der Nachweis wurde durch Herstellung des Pinennitrosochlorids und des Dipententetrabromids nach der oben angegebenen Methode geliefert.

Frct. 160—163 gab bei Anwendung von 0,1254 gr S H_2O 0,1344 und CO_2 0,3966 gr.

	gef.	ber. für C_{10} H_{16}
C	86,26	88,24
H	11,90	11,76

Wegen der geringen Menge Pinens konnte dasselbe nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden; und zeigt deshalb die Analyse auch eine beträchtliche Abweichung von den berechneten Zahlen.

In optischer Beziehung zeigte dieses Pinen einen auffallenden Unterschied von dem des Copalöls. Trotz der geringeren Reinheit zeigte eine 2 dm lange Schicht einer 11,3% alkoholischen Auflösung eine Drehung von 1° 20′ nach rechts also

$$[\alpha]_D = + 7{,}5°.$$

Andere Terpene, besonders Sylvestren, waren weder in den Destillationsproducten des Copals noch Colophoniums vorhanden.

Olibanum.

Olibanum ist ein in heller oder dunkler gefärbten Körnern in den Handel kommendes Harz, welches unter dem Namen Weihrauch vielfache Anwendung findet.

Es wird von Boswellia papyrifera aus Abessinien und verschiedenen afrikanischen Boswelliaspecies gewonnen.

Die Destillation wurde in einem Rundkolben vorgenommen. Erst bei sehr hoher Temperatur trat allmählich Zersetzung ein, und es entwich ein starkriechendes Gas, das auf keine Weise verdichtet werden konnte.

Die Ausbeute an reinem Oel betrug noch nicht 7%; die Hauptmenge des Harzes blieb als kohliger Rückstand im Kolben.

Das Oel siedet zwischen 40°—260°.

Gegen 160° gingen ungefähr 10% des gesammten Oels über. Es bestand diese Fraction auch hauptsächlich aus Pinen, was auf dieselbe Weise nachgewiesen wurde, wie beim Copal, indem zunächst das Nitrosochlorid dargestellt wurde und hieraus das bei 119° schmelzende Piperidid C_{10} H_{16} NO NC_5 H_{10}.

Dipenten konnte nicht nachgewiesen werden, doch ist es wohl nicht zu bezweifeln, dass es sich auch bei der Destillation durch Umwandlung von Pinen, wenn auch in sehr untergeordnetem Maasse gebildet hatte.

Also auch hier begegnet man der merkwürdigen Erscheinung, dass Pinen nicht in grösserem Umfang in Dipenten umgewandelt wurde, trotzdem die Temperatur zuletzt bis zum Schmelzen des Glases gesteigert werden musste, um eine vollständige Zersetzung des Harzes zu erzielen.

Weiches und hartes Elemi.

Wie bei vielen Harzen, so ist auch beim Elemi die Herkunft nicht vollständig aufgeklärt. Dasselbe kommt aus Central- und Südamerika und nach Flückiger[1]) auch von den Philippinen.

Das officinelle Elemi soll von Amaris plumieri aus Mexico stammen.[2])

Das weiche Elemi könnte man wegen seiner halbflüssigen Beschaffenheit eher zu den Balsamen rechnen.

Es besitzt einen characteristischen, an Pfeffer erinnernden Geruch. Bei der trockenen Destillation geht zuerst ein gelbes, nachher ein blaufluorescirendes Oel über. Nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf siedet dasselbe zwischen 43°—270°. Die Ausbeute war reichlich, sie betrug fast 50%.

Das Oel bestand fast nur aus Terpenen und zwar aus zwei derselben, eines siedete bei 170°, das andere bei 176°. Das bei 176° übergehende Oel war in der Hauptmenge vorhanden (60%). Durch Bromiren konnte es leicht als Dipenten characterisirt werden.

Beim Behandeln der niedriger siedenden Fraction mit salpetriger Säure schied sich alsbald ein flockigkrystallinischer Niederschlag ab. Es wurde nach der Angabe von Wallach[3])

[1]) Flückiger, Pharmakogersie S. 85. [2]) Husemann, Pflanzenstoffe S. 864.
[3]) Ann. 239. 36.

eine wässerige Lösung von $NaNO_2$ mit einem Gemisch des Oels mit Ligroin überschichtet und unter Kühlung allmählich mit Eisessig versetzt.

Es schieden sich bald Krystallflocken ab, welche abgesaugt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und zur weiteren Reinigung in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt wurden.

Der Schmelzpunkt lag bei 102°; es war also offenbar Phellandrennitrit.

Wegen der grossen Menge flüssiger Bestandtheile, welche im weichen Harze enthalten waren, war es nicht sicher, ob diese Terpene durch Zersetzung des Harzes entstanden oder einfach abdestillirt seien.

Wenn die reichliche Ausbeute an Oel Letzteres auch unwahrscheinlich machte (Stehnhouse[1]) giebt an, dass frisches Elemiharz bei der Destillation mit Wasser nur $3^1/_2\,\%$ Oel liefere), so wurde der Versuch mit **hartem Elemiharz** wiederholt. Dasselbe zersetzte sich bei höherer Temperatur als das weiche Harz, doch ist keine so grosse Hitze erforderlich wie beim Copal, Colophonium und Olibanum.

Auch hier entstand hauptsächlich ein gegen 170° siedender Kohlenwasserstoff.

0,1178 gr S lieferten H_2O 0,1246; CO_2 0,3719.

	ber. für $C_{10}H_{16}$	gef.
C	88,24	86,10
H	11,76	11,75

Wie aus vorstehender Analyse ersichtlich, lag kein reiner Kohlenwasserstoff vor, doch war es leicht, durch salpetrigsaures Natron und Essigsäure auf die vorhin beschriebene Art einen festen Körper zu erhalten, welcher schon durch Aussehen und Schmelzpunkt sich als Phellandrennitrit kennzeichnete:

0,1009 gr S lieferten 11,8 cm ^{3} Stickstoff b = 750 mm t = 24°.

	ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_3$	gef.
N	13,20	12,93.

Eine optische Bestimmung zeigte, dass das bei der trockenen Destillation gebildete Phellandren die Ebene des polarisirten Lichtes in demselben Sinne dreht, wie das bei der Wasserdampfdestillation erhaltene.

Eine $11{,}3\,\%$ alkoholische Lösung drehte bei 24° in einer 2 dm langen Schicht die Ebene des polarisirten Lichtes 4° 43' nach rechts, also: $[\alpha]_D = +\ 26{,}5°$.

---

[1]) Ann. 35. 304.